

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 284 828
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88103481.3

(51) Int. Cl. 4: **C08K 5/34**, **C07D 233/90**,
C07D 235/20, **C07D 235/24**,
C08L 75/04

(22) Anmeldetag: 05.03.88

(30) Priorität: 14.03.87 DE 3708292

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.10.88 Patentblatt 88/40

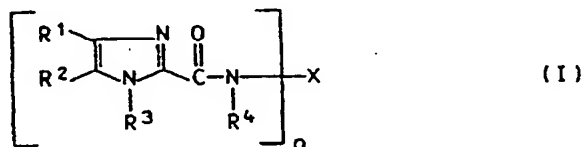
(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Spang, Peter, Dr.**
Auf der Mess 3
D-6670 St. Ingbert(DE)
Erfinder: **Neumann, Peter, Dr.**
Franz-Schubert-Strasse 1
D-6908 Wiesloch(DE)
Erfinder: **Wagenblast, Gerhard, Dr.**
Hanns-Fay-Strasse 3
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Trauth, Hubert**
Milanstrasse 5
D-6724 Dudenhofen(DE)

(54) Gegen Einwirkung von Licht stabilisierte Polymere sowie neue Imidazol-2-carbonsäure-anilide.

(57) Gegen Lichteinwirkung stabilisiertes Polymer enthält als Lichtschutzmittel mindestens eine Verbindung der Formel



EP 0 284 828 A1

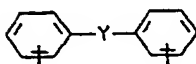
in der

n 1 oder 2, R¹ und R² oder einer der Reste R¹/R² gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Heteroaryl und das andere R¹/R² Wasserstoff, Alkyl, Phenalkyl oder -COOR⁵, worin R⁵ Alkyl, Cycloalkyl, Phenyl oder Phenalkyl ist, oder



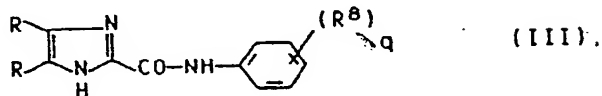
einen gegebenenfalls substituierten Benzolring, R³ und R⁴ Wasserstoff, Alkyl oder Phenalkyl, wobei einer der Reste R³/R⁴ Wasserstoff ist, und - wenn n = 1 ist - X gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl

oder Heteroaryl oder - wenn $n = 2$ ist - X Phenylen oder Naphthylen oder einen Rest der Formel



worin Y ein zweiwertiger Rest ist, bedeuten.

Die Erfindung betrifft außerdem neue Imidazol-2-carbonsäureanilide der Formel



in der beide R gegebenenfalls substituiertes Phenyl, oder

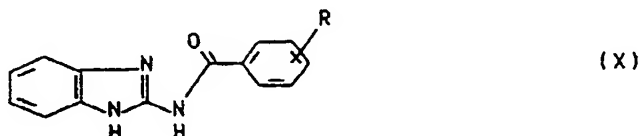


einen ankondensierten Benzolring, R^8 Alkyl, Alkoxy, Phenoxy, Phenalkoxy, Phenalkyl, Trifluormethyl, N,N-Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Benzoyl, Cyano, Methylendioxy oder Ethylendioxy, Acyloxy, Phenacyloxy, Acylamino, Phenacylamino und q 1 oder 2 bedeuten.

Die Verbindungen (I) und (III) stabilisieren Polymere, u.a. Polyurethane und Kunststoffüberzüge gegen die Einwirkung von Licht.

Gegen Einwirkung von Licht stabilisierte Polymere sowie neue Imidazol-2-carbonsäureanilide

Aus den US-PS 3 907 700 und 4 011 236 sind N-(Benzimidazol-2-yl)-arylcarboxamide der Formel (X)



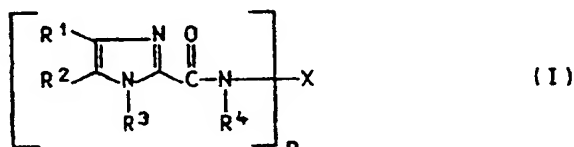
10 als UV-Schutzmittel für organische Polymere bekannt. Diese Amide zeigen jedoch z.B. in Polyurethan keine ausreichende Schutzwirkung. Ein weiterer Nachteil ist die Unverträglichkeit mit vielen Kunststoffen, die Flüchtigkeit und die Verfärbung der polymeren Substrate nach dem Einarbeiten der Amide.

Aufgabe der Erfindung war es, Verbindungen bereitzustellen, die eine gute Absorption im Wellenlängenbereich von 280-400 nm, geringe Flüchtigkeit und geringe Tendenz zur Verfärbung bei der thermischen Verarbeitung aufweisen.

15 Aus den US-PS 3 740 413 und 3 661 925 sind Benzimidazol-2-carbonsäureanilide als pharmazeutisch wirksame Verbindungen bekannt. Außerdem werden in der FR-PS 1 517 719, den Chem. Ber. 92 (1959), Seite 550, dem J. Chem. Soc. Sect. C 1967, Seite 20, in CA 101, 23 395a und CA 98, 143 322r weitere Benzimidazol-2-carbonsäureanilide und 4,5-Diphenylimidazol-2-carbonsäureanilide beschrieben.

20 Es wurde gefunden, daß die aromatischen Imidazol-2-carbonsäureanilide der Erfindung diese Eigenschaften besitzen und hervorragend zum Schutz von organischen Materialien gegen die Einwirkung von Licht geeignet sind.

Dementsprechend betrifft die Erfindung ein gegen Einwirkung von Licht stabilisiertes Polymer, das dadurch gekennzeichnet ist, daß dieses als Lichtschutzmittel mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



enthält, in der n für 1 oder 2.

35 R¹ und R² oder einer der Reste R¹ oder R² unabhängig voneinander für Phenyl oder Heteroaryl, wobei diese Reste gegebenenfalls durch C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, Phenoxy, Halogen oder Trifluormethyl substituiert sind und der andere der Reste R¹ oder R² für Wasserstoff, C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₇-bis C₈-Phenalkyl oder für -COOR⁵, worin R⁵ lineares oder verzweigtes C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₃-bis C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-bis C₁₀-Phenalkyl bedeutet und wobei der Cycloalkylrest und die Phenylreste gegebenenfalls durch C₁-bis C₄-Alkyl substituiert sind, oder

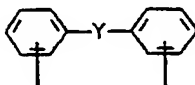


für einen ankondensierten Benzolring, der gegebenenfalls durch Hydroxy, Halogen, C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, C₇-bis C₈-Phenylalkyl, Phenyl, -COOR⁶, -CO-R⁶, -CO-NH-R⁶, -COOH, -O-COR⁶, -NH-CO-R⁶, -SO₂-R⁶ oder -CN substituiert ist, worin R⁶ lineares oder verzweigtes C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₃-bis C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-bis C₁₀-Phenalkyl bedeutet und die Cycloalkyl- und Phenylreste gegebenenfalls durch C₁-bis C₄-Alkyl substituiert sind,

50 R³ und R⁴ für Wasserstoff oder einer der Reste R³ oder R⁴ für C₁-bis C₄-Alkyl oder C₇-bis C₈-Phenalkyl und,

wenn n = 1 ist

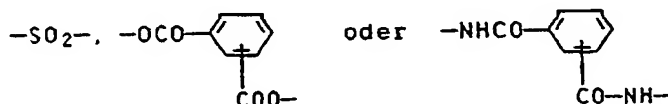
- X a) für Phenyl, Naphthyl oder einen 5- oder 6-gliedrigen aromatischen gegebenenfalls mit einem Benzolring kondensierten Heterocyclus, wobei diese Reste gegebenenfalls durch C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, Methylendioxy, Ethylendioxy, Phenoxy, C₇-bis C₉-Phenylalkyloxy, C₇-bis C₉-Phenylalkyl, Trifluormethyl, Hydroxy, Halogen, -S-R', -COR', -COOR', -COOH, -CN, -CONH-R', -NH-R', -N(R')₂, -O-COR' oder -NH-COR' einfach oder zweifach substituiert sind, worin R' lineares oder verzweigtes C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₅-bis C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-bis C₁₀-Phenalkyl, worin die Cycloalkyl- und Phenylreste gegebenenfalls durch C₁-bis C₄-Alkyl substituiert sind, oder wenn n = 2 ist
- X b) für Phenylen oder Naphthylen, wobei diese Reste gegebenenfalls durch C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiert sind, oder
- c) für einen Rest der Formel



15

stehen, worin Y ein Rest der Formel $-(CH_2)_m-$, $-CO-$, $-CO-(CH_2)_pCO-$, $-OCO-(CH_2)_pCOO-$, $-NH-CO-(CH_2)_pCO-NH-$, $-O-$,

20



- 25 m = 1, 2 oder 3 und p = 0 oder eine der Zahlen 1 bis 8 sind.

Die erfindungsgemäß gegen Lichteinwirkung stabilisierten Polymere zeigen im Vergleich zu den aus den US-PS 3 907 700 und 4 011 236 bekannten Verbindungen, die zu den erfindungsgemäß verwendeten als nächstliegender Stand anzusehen sind, überlegene Wirkung in der Langzeitstabilisierung, eine geringe Flüchtigkeit, eine verringerte Migration und eine erhöhte Temperaturstabilität.

- 30 So erhält man z.B. mit der Verbindung des Beispiels 12 einen ausgezeichnet gegen den Abbau durch Licht stabilisierten Polyurethan-Integralschaum. Die hiermit erreichte Stabilisierung ist der durch Zusatz von Stabilisierungsmitteln des Standes der Technik wie 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, Sebacinsäure-di(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyl)ester und/oder Triethylenglykol-bis-3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat erzielten deutlich überlegen.

- 35 Halogen bedeutet Fluor, vorzugsweise Chlor oder Brom.

Als Heteroarylreste kommen für R¹ und R² z.B. Pyridyl, Furyl, Chinolyl und Thiophenyl in Betracht.

Vorzugsweise stehen R¹ und R² für Phenyl, Pyridyl oder Furyl, wobei diese Reste gegebenenfalls durch C₁-bis C₄-Alkyl, C₁-bis C₄-Alkoxy, Chlor oder Brom substituiert sind.

Weiterhin sind Verbindungen (I) bevorzugt, in denen

40



45

für einen ankondensierten Benzolring steht, wobei dieser Ring gegebenenfalls wie oben angegeben substituiert ist.

Bevorzugte Substituenten am ankondensierten Benzolring sind Chlor, C₁-bis C₆-Alkyl und C₁-bis C₆-Alkoxy wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, 2-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl, Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, Pentoxy und Hexoxy.

50

R³ und R⁴ stehen für Wasserstoff oder einer der Reste R³ oder R⁴ für C₁-bis C₄-Alkyl oder C₇-bis C₉-Phenylalkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Benzyl, 2-Phenylethyl-1 oder 2-Phenylpropyl-2. Vorzugsweise sind R³ und R⁴ Wasserstoff.

Die Bedeutung von X ist davon abhängig, ob n = 1 oder 2 ist.

55

Ist n = 1, dann ist X Phenyl, Naphthyl oder ein 5- oder 6-gliedriger aromatischer - gegebenenfalls mit einem Benzolring kondensierter Heterocyclus, wobei die genannten Reste wie angegeben gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert sind. Von diesen Verbindungen (I) sind solche bevorzugt, bei denen X ein gegebenfalls ein- oder zweifach substituiertes Phenyl ist.

Vorzugsweise steht X für durch lineares oder verzweigtes C₁-bis C₁₂-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, Methylendioxy, Ethylendioxy, C₁-bis C₆-Phenalkyl, Phenoxy, Phenyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy-carbonyl, C₁-bis C₁₂-Alkylcarbonyl, Benzoyl, Cyano, N,N-Di-C₁-bis C₆-alkylamino, C₁-bis C₁₂-alkylcarbonylamino, C₁-bis C₁₂-Alkanoyloxy, Benzoyloxy, C₁-bis C₆-Phenalkanoyloxy oder Chlor substituiertes Phenyl, wobei die
 5 Zahl der Substituenten 1 oder 2 ist.

Als Substituenten am Phenylrest X sind neben den bestimmt genannten im einzelnen z.B. zu nennen:

α) Alkyl wie Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-Butyl, 2-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, tert.-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl und n-Dodecyl;

β) Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, n-Pentoxy, i-Pentoxy, n-Hexoxy, n-Heptoxy, n-
 10 Octoxy, 2-Ethylhexoxy, n-Nonoxy, n-Decoxy und n-Dodecoxy;

γ) Phenoxy, Benzyloxy, 2-Phenylethoxy, 3-Phenylpropoxy.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen (I) mit n = 1, bei denen X für 4-C₁-bis C₁₂-Alkylphenyl, 4-C₁-bis C₁₂-Alkoxyphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 4-C₁-bis C₁₂-Alkylcarbonylamino-phenyl oder 4-C₁-bis C₁₂-Alkanoyloxyphenyl steht.

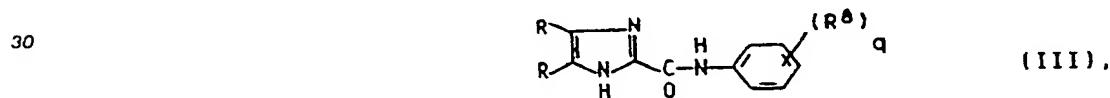
15 Ist n = 2, dann ist X entweder (b) ein gegebenenfalls durch Alkyl oder Alkoxy substituiertes Phenylen oder Naphthylen oder (c) ein Rest der Formel



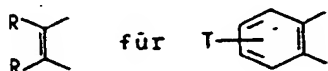
worin Y die oben angegebene Bedeutung hat. Vorzugsweise ist Y -CH₂-, -O- oder -SO₂-.

Bei n = 2 sind Verbindungen (I) bevorzugt, bei denen X gegebenenfalls durch C₁-bis C₁₂-Alkyl oder
 25 C₁-bis C₁₂-Alkoxy substituiertes Phenylen oder ein Rest der Formel II ist, wobei die Phenylenreste in (II) gegebenenfalls durch C₁-bis C₆-Alkyl oder C₁-bis C₆-Alkoxy, vorzugsweise jedoch unsubstituiert sind und Y -CH₂- oder -O- bedeutet.

Die Erfindung betrifft außerdem neue Imidazol-2-carbonsäureanilide der Formel (III)



35 in der beide R unabhängig voneinander für oder



40 R⁸ für C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, Phenoxy, C₁-bis C₆-Phenalkoxy, C₁-bis C₆-Phenalkyl, Trifluormethyl, N,N-Di-C₁-bis C₆-Alkylamino, C₁-bis C₁₂-Alkanoylamino, C₁-bis C₁₂-Alkylcarbonyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Benzoyl, Cyano, Methylendioxy oder Ethylendioxy, C₁-bis C₁₂-Alkanoyloxy, Benzoyloxy, C₁-bis C₆-Phenalkanoyloxy

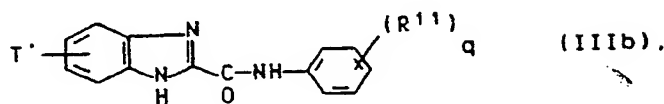
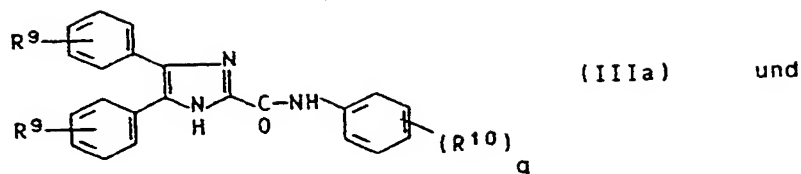
45 R⁹ für C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₆-Alkoxy, Chlor oder Wasserstoff, T für Wasserstoff, C₁-bis C₆-Alkyl, C₁-bis C₆-Alkoxy, Trifluormethyl, Phenyl, C₁-bis C₆-Phenalkyl oder Chlor und q für 1 oder 2 stehen.

Vorzugsweise steht T für Wasserstoff, Methyl oder Chlor.

Von den Verbindungen (III) sind solche der Formeln

50

55



15 bevorzugt. In diesen stehen

R^9 für Methyl, Methoxy oder Wasserstoff.

R^{10} für C₁-bis C₄-Alkyl, C₁-bis C₄-Alkoxy, Chlor,

R^{11} für C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, Methylendioxy, Ethylendioxy, Trifluormethyl, N,N-Di-C₁-bis C₁₂-alkylamino, C₂-bis C₁₂-Acylamino, C₂-bis C₁₂-Acyloxy, Benzoyloxy, C₇-bis C₉-Phenacyloxy,

20 T' für Wasserstoff, C₁-bis C₄-Alkyl oder Chlor, vorzugsweise für Wasserstoff, Chlor oder Methyl, und
q für 1 oder 2 stehen.

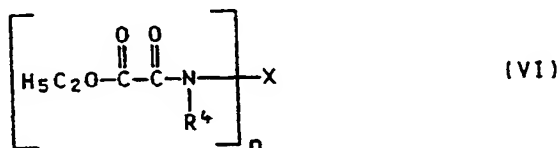
Die neuen Verbindungen der Formeln (III), (IIIa) und (IIIb), in denen R^9 bzw. R^{10} oder R^{11} lineares C₁-bis C₁₂-Alkoxy bedeuten, sind hervorragend zur Stabilisierung von Überzügen, wie Lackierungen, und ZweischichtMetallic-Lackierungen geeignet. Durch den Zusatz dieser Stabilisatoren wird die Gebrauchsechtheit, insbesondere wird die Licht- und Wetterechtheit von pigmentierten Industrielackierungen deutlich verbessert.

25 Die Verbindungen der Formeln (I), (III), (IIIa) und (IIIb) können nach bekannten bzw. an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Wenn in (I) R^1 und R^2 einen ankondensierten Benzolring bedeuten, können diese Verbindungen durch Kondensation eines o-Phenyldiaminderivates der Formel (V)



35 mit einem Oxalsäureethylester-mono-amid der Formel VI



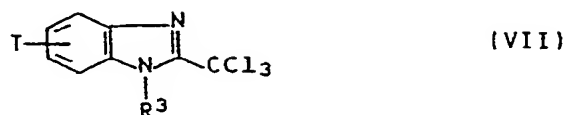
nach dem in der FR-PS 1 517 719 bzw. in Bull. Soc. Chim., 10, 3368 (1966) angegebenen Verfahren synthetisiert werden.

45 Eine weitere Synthesemöglichkeit besteht in der Umsetzung von Benzimidazol-2-carbonsäurederivaten mit aromatischen Aminen:

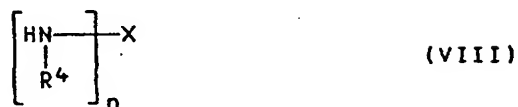
i) wenn R^9 für einen elektronenziehenden Substituenten steht, durch Umsetzen des 2-Trichlorbenzimidazolderivates (VII)

50

55

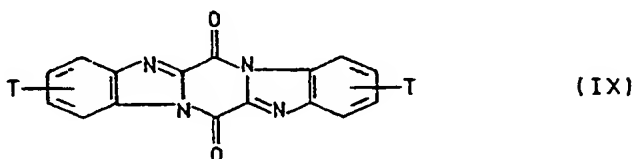


5 mit einem aromatischen Amin der Formel (VIII)



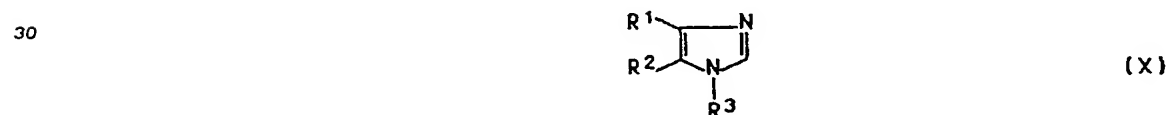
nach J. Chem. Soc. Sect. C., 1967, 20, und

15 ii) wenn R³ einen Elektronendonorsubstituenten bedeutet, durch Reaktion eines Dibenzoimidazo-(1,2-a,1',2'-d)-tetrahydropyrazin-6,13-dionderivates der Formel (IX)



25 mit einem aromatischen Amin der Formel VIII, analog der in Indian J. Chem., 18B, 464 (1979) beschriebenen Umsetzung.

Weiterhin sind die Verbindungen der Formel (I) durch Umsetzen eines Imidazolderivates der Formel (X)



35 mit einem aromatischen Isocyanat der Formel (XI)



40 gut zugänglich. Die Reaktion erfolgt analog Chem. Ber. 92, 550 (1959).

Die Verbindungen (I), (III), (IIIa) oder (IIIb) werden nach üblichen Verfahren in die Polymeren eingearbeitet.

45 Die Einarbeitung kann beispielsweise durch Einmischen der Verbindungen und gegebenenfalls weiterer Additive in die Schmelze nach der in der Technik üblichen Methode vor oder während der Formgebung, oder auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das Polymere direkt oder durch Einmischen in eine Lösung, Suspension oder Emulsion des Polymeren, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunstenlassen des Lösungsmittels, erfolgen.

50 Als zu stabilisierende Polymere kommen z.B. in Betracht: Polyolefine, Polystyrol, Styrolpolymerisate, halogenhaltige Vinylpolymere, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide, Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol und dessen Acylderivate, Polyacetate, Polyalkylenoxide, Polyphenylenoxide, Polyurethane und Polyharnstoffe, Polysulfone, Polyamide, Polyester, Polycarbonate, vernetzte Polymere aus Aldehyden und Phenolen, Harnstoff und/oder Melamin, ungesättigte Polyesterharze, Alkyldharze, duroplastische und thermoplastische Acrylharze.

55 Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren werden einzeln oder als Gemisch den Polymeren in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise von 0,05 bis 2,5 und insbesondere von 0,1 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das zu stabilisierende Material, zugemischt.

Die so stabilisierten Materialien können in die für die Anwendung üblichen Formen überführt werden, z.B. Folien, Fasern, Bändchen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebstoffe, Kitten oder Formmassen.

In der Praxis können die Verbindungen der Formel I zusammen mit 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.% weiteren üblichen Zusatzstoffen, wie Antioxidantien, weitere Lichtstabilisatoren, oder Gemische davon angewendet werden.

Solche üblichen Zusatzstoffe sind z.B.: Antioxidantien, UV-Absorber und Lichtschutzmittel wie 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2,4-Bis-(2'-hydroxyphenyl)-6-alkyl-s-triazine, 2-Hydroxybenzophenone, 1,3-Bis-(2'-hydroxybenzoyl)-benzole, Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, Acrylate, außerdem Nickelverbindungen, sterisch gehinderte Amine, Metalldesaktivatoren, Phosphite, peroxidzerstörende Verbindungen, Polyamidstabilisatoren, basische Co-Stabilisatoren, Nukleierungsmittel und sonstige Zusätze wie Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Füllstoffe, Ruß, Kaolin, Talk, Glasfasern, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel und Antistatika.

Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zum Schutz von Polyurethanen, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten ableiten, sowie deren Vorprodukte gegen Abbau durch Wärme und insbesondere durch Lichteinwirkung.

Eine verbesserte stabilisierende Wirkung erzielt man, wenn man zusätzlich ein bekanntes Antioxidanz, z.B. eine Verbindung auf der Basis sterisch gehinderter Phenole oder einen Schwefel oder Phosphor enthaltenden Costabilisator verwendet.

Als derartige phenolische Antioxidationsmittel kommen z.B. 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, n-Octadecyl-β-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 1,1,3-Tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert.-butyl-phenyl)-butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxy-benzyl)-benzol, 1,3,5-Tris-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionyloxy-ethyl-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(2',6'-di-methyl-3'-hydroxy-4'-tert.-butylbenzyl)-isocyanurat, Pentaerythrit-tetrakis-β-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat, Triethylenglykol-bis-3-(3'-t-butyl-4'-hydroxy-5'-methylphenyl)-propionat, Derivate des 6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchromans wie α-Tocopherol und Stearinsäure-(6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-yl)-ethylester in Betracht.

Als phosphorhaltige Antioxidantien sind z.B. zu nennen: Tris-(nonyl-phenyl)-phosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphit, Tris-(2-tert.-butyl-4-methylphenyl)-phosphit, Bis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphit.

Als Schwefel enthaltende Antioxidationsmittel sind z.B. Dilaurylthiodipropionat, Dimyristylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Pentaerythrit-tetrakis-(β-laurylthiopropionat), Pentaerythrit-tetrakis-(β-hexylthiopropionat) zu nennen.

Eine besonders gute Stabilisierung erhält man, wenn zu den Verbindungen der Formeln (I), (III), (IIIa) und (IIIb) noch mindestens einen Lichtstabilisator aus der Verbindungsklasse der sterisch gehinderten Amine in üblicher Konzentration zusetzt.

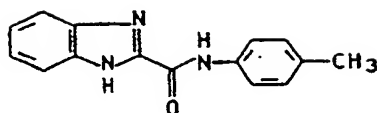
Als sterisch gehinderte Amine kommen z.B. in Betracht: Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, das Kondensationsprodukt von 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das Kondensationsprodukt von N,N'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert.-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butan-tetracarbonsäure, 1,1'-(1,2-Ethandiyloxy)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), die Kondensationsprodukte von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinen und Tetramethylolacetylendiarnstoffen.

Eine ganz besonders gute Stabilisierung von Polyurethanen erhält man, wenn das Polyurethan ein Gemisch aus mindestens einer Verbindung der Formel (I), mindestens einem der oben genannten Antioxidantien und mindestens einer Verbindung eines sterisch gehinderten Amins enthält. Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung zusätzlich erläutern.

A) Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

20,7 g (0,1 mol) Oxalsäureethylester-(4-methyl-phenyl)-amid und 10,8 g (0,1 mol) o-Phenylendiamin werden in 50 ml trockenem Dimethylformamid unter Stickstoff 8 h auf Rückflußtemperatur erwärmt. Nach dem Abkühlen versetzt man das Reaktionsgemisch mit 200 ml Methanol und 140 g Eis. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit einem Methanol-Wasser-Gemisch (1:1) gewaschen. Umkristallisation aus Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle liefert 9,5 g farbloses Produkt der Formel



5

mit Schmp. 226-227°C.

Analyse: C₁₅ H₁₃ N₃ O (251,3)

ber.: C 71,69 H 5,21 N 16,72 O 6,37

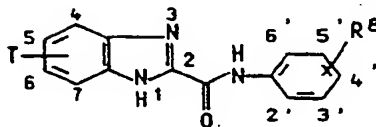
10 gef.: C 71,6 H 5,5 N 16,2 O 7,0

Beispiele 2 bis 11

15 Analog Beispiel 1 erhält man mit den entsprechenden Ausgangsprodukten die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen.

Tabelle 1

20



25

Beispiel	T	R ^B	Schmp. [°C]
2	H	4'-C ₂ H ₅	219
3	H	2'-C ₂ H ₅	200
4	H	4'-i-C ₃ H ₇	222
5	H	4'-t-C ₄ H ₉	235
6	H	2', 5'-(t-C ₄ H ₉) ₂	224-226
7	H	2'-OC ₂ H ₅	219-220
8	5/6-CH ₃ *)	4'-t-C ₄ H ₉	211-213
9	5/6-CH ₃ *)	4'-i-C ₃ H ₇	247-249
10	5/6-CH ₃ *)	2', 5'-(OC ₂ H ₅) ₂	212-215
11	5/6-CH ₃ *)	4'-CO ₂ C ₂ H ₅	207-208

40

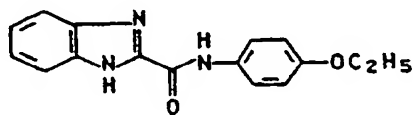
*) Gemisch aus 5- und 6-Methylverbindung

45

Beispiel 12

50 14,4 g (0,05 mol) Dibenzimidazo-(1,2a,1',2'-d)-tetrahydropyrazin-6,13-dion und 14,8 g (0,11 mol) p-Phenetidin werden in 80 ml Dimethylformamid 3,5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit 300 ml Methanol wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Man erhält 18,0 g des Benzimidazol-2-carboxanilides der Formel

55



Schmp. 201-202 °C.

Analyse: C₁₆ H₁₅ N₃ O₂ (281,21)

ber.: C 68,31 H 5,37 N 14,94 O 11,37

gef.: C 68,2 H 5,5 N 14,9 O 11,3

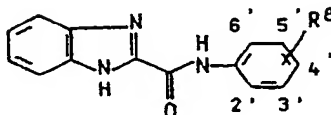
5

Beispiele 13 bis 31

10 Analog Beispiel 12 erhält man mit den entsprechenden Ausgangsprodukten die in der Tabelle 2 genannten Verbindungen.

Tabelle 2

15



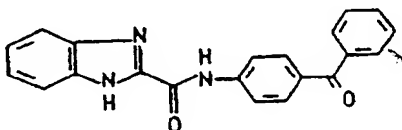
	Beispiel	R ^B	Schmp. [°C]
20	13	4'-OCH ₃	237-239
	14	3'-OC ₂ H ₅	211-213
	15	4'-OC ₄ H ₉ -n	163-165
25	16	4'-OC ₆ H ₁₃ -n	151-153
	17	4'-OC ₈ H ₁₇ -n	143-145
	18	4'-OC ₁₂ H ₂₅ -n	141-142
30	19	2',5'-(OC ₂ H ₅) ₂	243-244
	20	3',4'-O-CH ₂ -O	262-264
	21	3',4'-O-(CH ₂) ₂ -O-	268-270
	22	4'-C ₁₀ H ₂₁ -n	140-141
35	23	4'-C ₁₂ H ₂₅ -n	130-131
	24	4'-N(CH ₃) ₂	253-254
	25	3'-CF ₃	203
40	26	4'-NHCOCH ₃	308
	27	2'-OC ₄ H ₉ -n	183-184
	28	2'-OC ₆ H ₁₃ -n	175-176
	29	2'-OC ₈ H ₁₇ -n	160-163
45	30	2'-OC ₁₂ H ₂₅ -n	145-146
	31	4'-OC ₆ H ₅	237-239
	32	3',4'-(OCH ₃) ₂	209

50

55

Beispiel 33

23,6 g (0,1 mol) 2-Trichlormethylbenzimidazol und 19,7 g (0,1 mol) 4-Aminobenzophenon werden in 220 g 14 %iger Salzsäure 5 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Der Rückstand wird in 800 ml Ethanol und 50 ml 20 %iger Natronlauge gelöst und anschließend die Lösung auf 2 l Eiswasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 17,6 g farbloses Produkt der Formel



Schmp. 230-231°C.

Analyse:

$C_{21}H_{15}N_3O_2$ (341,37)

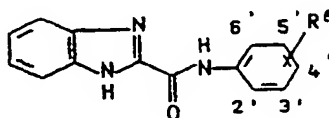
ber.: C 73,89 H 4,42 N 12,31 O 9,37

gef.: C 73,9 H 4,3 N 12,1 O 9,4

Beispiele 34 bis 37

Die in Tabelle 3 angegebenen Verbindungen wurden analog Beispiel 33 hergestellt.

Tabelle 3

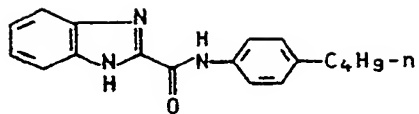


Beispiel	R^B	Schmp. [$^{\circ}C$]
34	2'- COC_6H_5	250-252
35	4'- $CO_2C_2H_5$	214-215
36	4'-CN	302-303
37	2',4'-(Cl) $_2$	304

Beispiel 38

11,8 g (0,1 mol) Benzimidazol und 21 g (0,12 mol) 4-n-Butylphenylisocyanat werden in 180 ml trockenem Nitrobenzol 6 h auf Rückflußtemperatur erwärmt. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und mit Nitrobenzol und Methanol gewaschen. Man erhält 20,5 g eines farblosen Feststoffes der Formel

0 284 828



5

Schmp. 205-206°C.

Analyse: C₁₈ H₁₉ N₂ O (293,4)

ber.: C 73,69 H 6,53 N 14,32 O 5,45

10 gef.: C 73,9 H 6,8 N 14,1 O 5,5

15

20

25

30

35

40

45

50

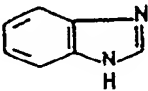
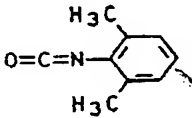
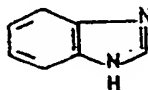
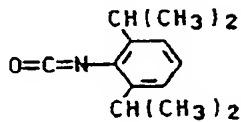
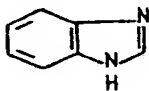
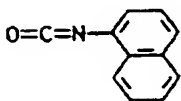
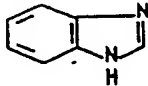

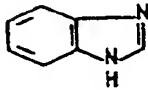
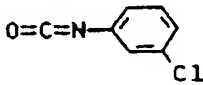
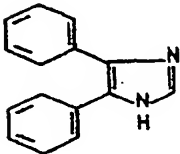
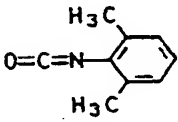
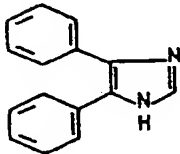
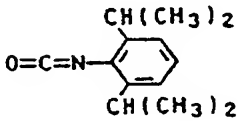
55

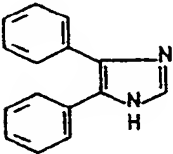
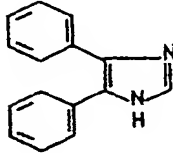
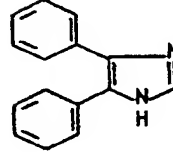
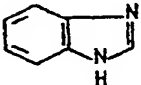
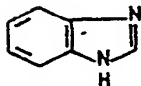
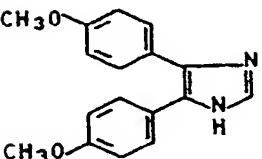
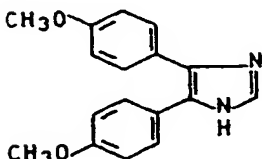
Beispiele 39 bis 71

Analog Beispiel 38 wurden aus den in Tabelle 4 angegebenen Imidazolen und Isocyanaten die entsprechenden Imidazol-2-carbonsäureanilide hergestellt.

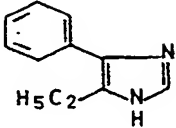
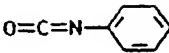
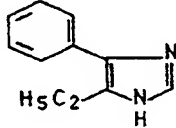

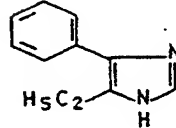
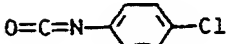
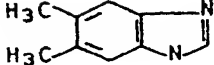
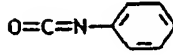
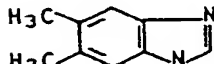

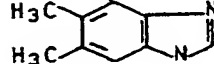
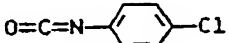
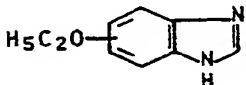
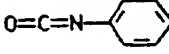
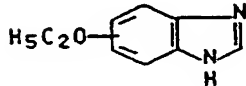

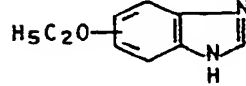
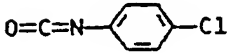
5

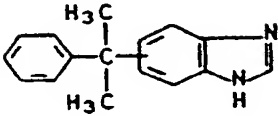
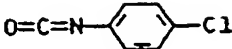
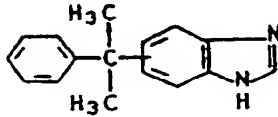

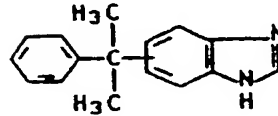
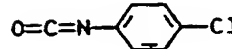
Tabelle 4

	Beispiel	Imidazolderivat	Isocyanat	Schmp. [$^{\circ}\text{C}$]
10	39			230-231
15	40			264-265
20	41			282-285
25	42			248-250
30	43			244
35	44			264
40	45			290-292
45				
50				
55				

Beispiel	Imidazolderivat	Isocyanat	Schmp. [$^{\circ}\text{C}$]
5 46		$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$	223
10 47		$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	237-239
15 48		$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})$	186-189
20 49		$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	327
25 50		$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	350 (Zers.)
30 51		$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	236-238
35 52		$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$	197-198
40			
45			
50			
55			

Beispiel	Imidazolderivat	Isocyanat	Schmp. [°C]
5 53			233-235
10 54			237-240
15 55			244-246
20 56			158-160
25 57			217-218
30 58			192
35 59			238-240
40 59			
45 59			
50 59			
55 59			

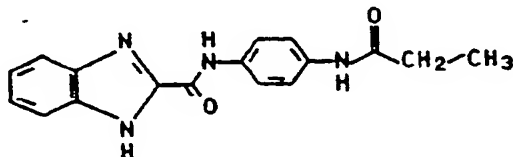
	Beispiel	Imidazolderivat	Isocyanat	Schmp. [°C]
5	60			157-158
10	61			170-172
15	62			180-181
20	63			299
25	64			272
30	65			286
35	66			210-212
40	67			212
45	68			228-229
50				
55				

Beispiel	Imidazolderivat	Isocyanat	Schmp. [°C]
5 69			103
10 70			207-209
15 71			205-206
20			

Beispiel 72

25 14,4 g (0,05 mol) Dibenzimidazo-(1,2a,1',2'-d)-tetrahydropyrazin-6,13-dion und 30 g (0,18 mol) 4-Propionylaminoanilin werden in 70 ml trockenem Dimethylformamid 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen mit etwa 700 ml Methanol versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 20,7 g des Benzimidazol-2-carboxanilids der Formel

30



35

Schmp. 289-291°C

40 Analyse: C₁₇ H₁₆ N₄ O₂ (308,34)

ber.: C 66,22 H 5,23 N 18,17 O 10,38

gef.: C 66,4 H 5,3 N 17,8 O 10,5

45

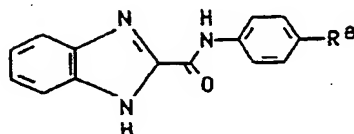
50


55

Beispiele 73 bis 84

Analog Beispiel 72 erhält man aus den entsprechenden Ausgangsprodukten die in Tabelle 5 angegebenen Verbindungen.

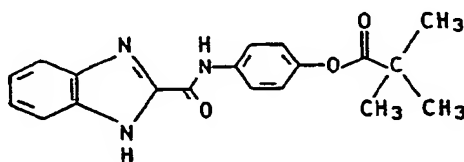
Tabelle 5



Beispiel	R ^B	Schmp. [°C]
73	NH-CO-t-C ₄ H ₉	258-260
74	NH-CO-CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉ -n	273-274
75	NH-CO-  -t-C ₄ H ₉	311-313
76	OC ₅ H ₁₁ -n	200
77	OC ₅ H ₁₁ -i	220
78	OC ₇ H ₁₅ -n	160
79	OCH ₂ -CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉ -n	140
80	OC ₉ H ₁₉ -n	150
81	OC ₁₀ H ₂₁ -n	145
82	OCH ₂ -C ₆ H ₅	217
83	OCH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	194
84	OH	328-330

Beispiel 85

Zu einer Lösung von 12,7 g (0,05 mol) 4'-Hydroxy-benzimidazol-2-carboxanilid (aus Beispiel 78) in 50 ml trockenem Pyridin werden bei 25 bis 50°C 7,8 g (0,065 mol) Pivalinsäurechlorid zugetropft und 3 h bei 50°C gerührt. Die Reaktionslösung wird auf 300 ml Eiswasser und 100 ml konz. Salzsäure gegossen und 20 min gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Umkristallisation aus Toluol liefert 9,5 g einer farblosen Produktes des Formel



Schmp. 266-267°C

Analyse: C, H, N, O₂ (337,38)

ber.: C 67,64 H 5,68 N 12,45 O 14,22

gef.: C 67,8 H 5,8 N 12,2 O 14,1

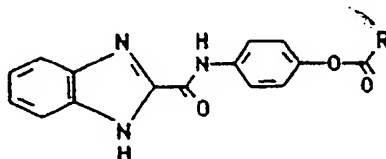
5

Beispiele 85 bis 89

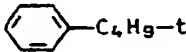
Analog Beispiel 85 werden folgende, in Tabelle 6 aufgeführte Verbindungen hergestellt.

10

Tabelle 6



15

	Beispiel	R	Schmp. [°C]
20	86	C ₂ H ₅	227-229
	87	CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉ -n	154
	88	C ₉ H ₁₉ (Isomerengem.)	135-137
25	89	 C ₄ H ₉ -t	281-283

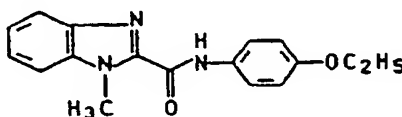
30

Beispiel 90

35

Zu einer Suspension von 8,45 g (0,03 mol) 4'-Ethoxy-benzimidazol-2-carboxanilid (aus Beispiel 12) und 2,3 g Kaliumhydroxid in 90 ml wasserfreiem Ethanol werden innerhalb 30 Min. bei Raumtemperatur 9,0 g Methyljodid getropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, auf 300 ml Wasser gegeben, abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen. Es werden 8,2 g eines farblosen Produktes der Formel

40



45

mit dem Schmp. 151°C isoliert.

Analyse: C, H, N, O₂ (295,34)

ber.: C 69,15 H 5,77 N 14,24 O 10,84

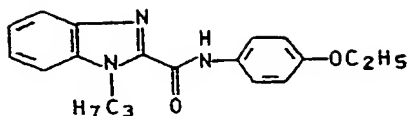
gef.: C 69,3 H 5,8 N 14,3 O 10,8

50

Beispiel 91

55

Zu einer Lösung von 14,1 g (0,05 mol) 4'-Ethoxy-benzimidazol-2-carboxanilid (aus Beispiel 12) in 250 ml trockenem Dimethylformamid werden 5,5 g Kaliumhydrogencarbonat und 7,1 g 1-Brompropan zugegeben und 16 h bei 80 bis 85°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird heiß abfiltriert mit 20 bis 30 ml Dimethylformamid gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird in 100 ml Methanol in der Hitze gelöst, mit Aktivkohle versetzt, abfiltriert. Beim Abkühlen kristallisieren 12,7 g eines farblosen Feststoffes der Formel



5

Schmp. 96 - 97 °C

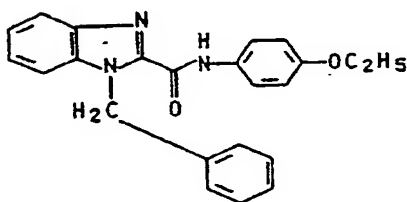
Analyse: C₁₉ H₂ N₃ O₂ (323,40)

ber.: C 70.59 H 6.50 N 13.0 O 9.91

10 gef.: C 70.1 H 6.7 N 12.9 O 10.0

Beispiel 92

15 Analog zu Beispiel 91 erhält man bei Verwendung von Benzylbromid an Stelle von 1-Brompropan das folgende Produkt mit der Formel



20

25

Schmp. 157 - 159 °C

Analyse: C₂₃ H₂ N₃ O₂ (371.44)

ber.: C 74.39 H 5.67 N 11.32 O 8.62

30 gef.: C 74.1 H 5.7 N 11.5 O 9.0

B) Anwendungsbeispiele:

35 Beispiel 93 (Lichtstabilisierende Wirkung in Polyurethan)

Die in Tabelle 7 aufgeführten Stabilisatoren werden in 150 g Polyetherol bei 40 - 50 °C unter Rühren gelöst. Die Lösung wird mit 76,5 g einer Diphenylmethandiisocyanatrezeptur 10 bis 15 Sekunden mit einem Rührwerk (1000 U/min) innig vermischt. Das Gemisch wird sofort in eine auf 50°C vorgeheizte verschließbare Form gegossen und in verschlossenem Zustand 3 bis 4 Minuten aushärten lassen.

40 Für die Prüfung werden Schaumabschnitte mit geschlossener Oberfläche verwendet. Die Proben werden im Xenotest® 1200 belichtet und an den Proben der Yellowness Index (YI) gemäß ASTM D 1925 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7, Spalten 3 bis 6, angegeben.

45

50

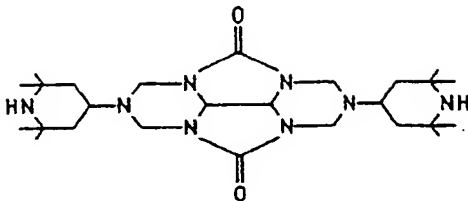
55

Tabelle 7

Cyclus im Xenotest 1200: 17 min Belichtung
 5 3 min Beregnung
 Temp. 45°C

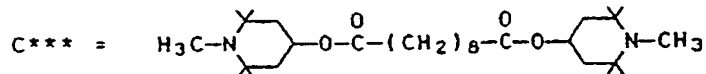
	Stabilisator	Konzentration	Y I	nach	A S T M	D	1925
10		[Z]	0 h	24 h	48 h		72 h
	7.1 Kontrolle	-	10,0	55,0	66,0		73,0
15	7.2 Verbindung aus Bsp. 3	1,0	15,3	40,4	52,6		65,0
	7.3 Verbindung aus Bsp. 2	1,0	13,9	37,2	46,8		56,4
20	7.4 Verbindung aus Bsp. 4	1,0	14,4	34,2	43,5		54,8
	7.5 Verbindung aus Bsp. 12	1,0	11,5	27,5	38,2		50,7
25	7.6 Verbindung aus Bsp. 12	0,5					
	+ A*)	0,5	10,0	30,1	37,2		46,8
	+ B**)	0,5					
30	7.7 Verbindung aus Bsp. 12	0,5					
	+ A*)	0,5	11,0	26,5	29,5		41,5
	Triethylenglykol-bis-3-						
	-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-	0,5					
35	-methylphenyl)-propionat						
	7.8 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-						
	phenyl)-benztriazol	0,5					
40	+C***	0,5	12,2	32,2	42,0		48,5
	+Triethylenglykol-bis-3-						
	-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-	0,5					
	-methylphenyl)-propionat						
45							
50							
55							

A^{*}) =



B^{**}) =

Gemisch aus 1 Gew.-Teil α -Tocopherol + 10 Gew.-Teile
Tris(nonylphenyl)phosphit



Beispiel 94

Die folgenden in Tabelle 8 aufgeführten Proben, die analog zu der in Beispiel 93 beschriebenen Methode präpariert wurden, wurden 48 h im Xenotest @450 belichtet und die Yellowness-Index-Werte nach ASTM D 1925 bestimmt.

Tabelle 8

Stabilisator	Konz. (Gew.%)	Yellowness-Index nach ASTM D 1925 im Xenotest 450	
		nach	
		0 h	48 h
8.1 Kontrolle	-	1,72	47,91
8.2 Verbindung aus Bsp. 13	1	5,79	20,81
8.3 Verbindung aus Bsp. 12	1	1,91	18,23
8.4 Verbindung aus Bsp. 15	1	3,59	19,15
8.5 Verbindung aus Bsp. 16	1	2,89	12,88
8.6 Verbindung aus Bsp. 17	1	5,11	21,11
8.7 Verbindung aus Bsp. 14	1	10,04	26,76
8.8 Verbindung aus Bsp. 23	1	6,58	21,68

Beispiel 95

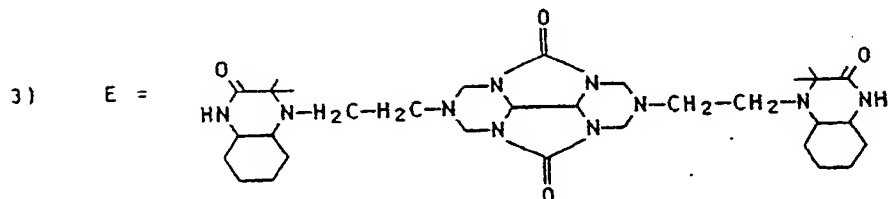
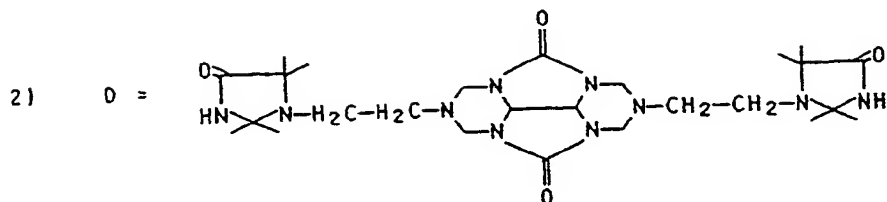
Analog zu Beispiel 94 wurden folgende in Tabelle 9 aufgelisteten Stabilisatorkombinationen in PUR-Schaumsystemen geprüft.

5

Tabelle 9: Xenotest [®] 450

10	Stabilisator-Mischung	Konz. (Gew.%)	Yellowness-Index nach ASTM D 1925 im Xenotest 450	
			nach 0 h	48 h
15	9.1 Kontrolle	-	3,84	24,77
	9.2 Verbindung aus Bsp. 12	0,5		
	+ A ¹⁾	0,5	4,01	13,83
20	+ B ¹⁾	0,25		
	9.3 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl- phenyl)-benztriazol	0,5		
25	+ A ¹⁾	0,5	5,52	16,23
	+ B ¹⁾	0,25		
	9.4 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl- phenyl)-benztriazol	0,5		
30	+ C ¹⁾	0,5	5,44	17,21
	+ Triethylenglykol-bis-3- (3-t.butyl-4-hydroxy-5- methylphenyl)-propionat	0,25		
35				
	9.5 Verbindung aus Bsp. 16	0,5		
	+ A ¹⁾	0,5	5,35	15,28
40	+ B ¹⁾	0,25		
	9.6 Verbindung aus Bsp. 38	0,5		
	+ A ¹⁾	0,5	5,19	15,40
45	+ B ¹⁾	0,25		
	9.7 Verbindung aus Bsp. 12	0,5		
	+ D ²⁾	0,5	3,89	13,56
50	+ B ¹⁾	0,25		
	9.8 Verbindung aus Bsp. 12	0,5		
	+ E ³⁾	0,5	3,45	12,59
55	+ B ¹⁾	0,25		

1) A, B, C haben die in Beispiel 93 angegebene Bedeutung



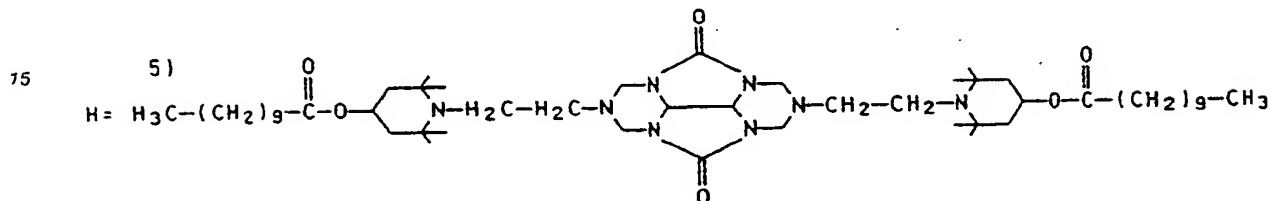
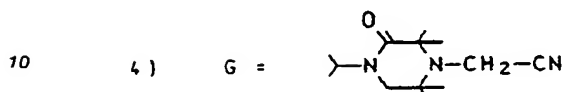
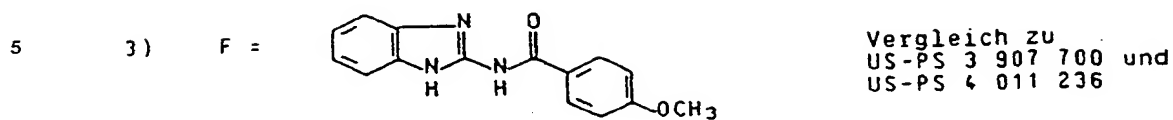
Beispiel 96

In der folgenden Meßreihe sind weitere Stabilisatormischungen aufgeführt, die in PUR-Schaumsystemen 48 Stunden im Xenotest @450 belichtet wurden.

Tabelle 10

	Stabilisator-Mischung	Konz. (Gew.%)	Yellowness-Index nach ASTM D 1925 im Xenotest 450	
			nach	
			0 h	48 h
10.1	Kontrolle	-	5,41	42,60
10.2	Verbindung aus Bsp. 12	0,5		
40	+ A ¹⁾	0,5	6,71	21,49
	+ B ¹⁾	0,25		
10.3	F ³⁾	0,5		
45	+ A ¹⁾	0,5	6,27	27,46
	+ B ¹⁾	0,25		
10.4	Verbindung aus Bsp. 12	0,5		
50	+ G ⁴⁾	0,5	7,35	19,64
	+ B ¹⁾	0,25		
10.5	Verbindung aus Bsp. 12	0,5		
55	+ H ⁵⁾	0,5	7,60	22,51
	+ B ¹⁾	0,25		

1) A, B haben die in Beispiel 93 angegebene Bedeutung



Beispiel 97

25 Die in Tabelle 11 aufgeführten Proben wurden analog Beispiel 93 präpariert und 96 h im Xenotest® 450 belichtet.

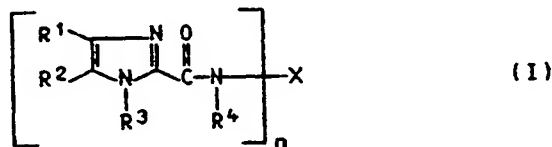
30 Tabelle 11

Stabilisator- Mischung	Konz. (Gew.%)	Yellowness-Index nach ASTM D 1925 im Xenotest 450		
		nach		
		0 h	48 h	96 h
11.1 Kontrolle	-	1,4	24,1	31,7
11.2 2-(2'-Hydroxy-5-methyl- phenyl)-benztriazol + Triethylenglykol-bis-3- -(3-t-butyl-4-hydroxy- 5-methylphenyl-propionat	0,5 0,5	2,7	14,7	23,2
11.3 C ¹⁾	0,5			
+ Verbindung aus Bsp. 91	1,0	3,3	10,2	16,6
+ Verbindung aus Bsp. 92	1,0	4,2	12,3	19,7

55 1) Beispiel 93: C

Ansprüche

1. Gegen Einwirkung von Licht stabilisiertes Polymer, dadurch gekennzeichnet, daß dieses als Lichtschutzmittel mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



enthält, in der
n für 1 oder 2,

- 15 R¹ und R² oder einer der Reste R¹ oder R² unabhängig voneinander für Phenyl oder Heteroaryl, wobei diese Reste gegebenenfalls durch C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, Phenoxy, Halogen oder Trifluormethyl substituiert sind und der andere der Reste R¹ oder R² für Wasserstoff, C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₇-bis C₉-Phenalkyl oder für -COOR⁵, worin R⁵ lineares oder verzweigtes C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₅-bis C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-bis C₁₀-Phen-alkyl bedeutet und wobei der Cycloalkylrest und die Phenylreste gegebenenfalls durch C₁-bis C₄-Alkyl substituiert sind, oder

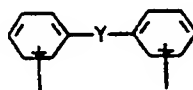


- 25 für einen ankondensierten Benzolring, der gegebenenfalls durch Hydroxy, Halogen, C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, C₇-bis C₉-Phenylalkyl, Phenyl, -COOR⁶, -CO-R⁶, -CO-NH-R⁶, -COOH, -O-COR⁶, -NH-CO-R⁶, -SO₂-R⁶ oder -CN substituiert ist, worin R⁶ lineares oder verzweigtes C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₅-bis C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-bis C₁₀-Phenalkyl bedeutet und die Cycloalkyl- und Phenylreste gegebenenfalls durch C₁-bis C₄-Alkyl substituiert sind,
30 R³ und R⁴ für Wasserstoff oder einer der Reste R³ oder R⁴ für C₁-bis C₄-Alkyl oder C₇-bis C₉-Phenalkyl und, wenn n = 1 ist

- X a) für Phenyl, Naphthyl oder einen 5- oder 6-gliedrigen aromatischen gegebenenfalls mit einem Benzolring kondensierten Heterocyclus, wobei diese Reste gegebenenfalls durch C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, 35 Methylendioxy, Ethylendioxy, Phenoxy, C₇-bis C₉-Phenylalkoxy, C₇-bis C₉-Phenylalkyl, Trifluormethyl, Hydroxy, Halogen, -S-R⁷, -COR⁷, -COOR⁷, -OCOR⁷, -COOH, -CN, -CONH-R⁷, -NH-R⁷, -N(R⁷)₂ oder -NH-COR⁷ einfach oder zweifach substituiert sind, worin R⁷ lineares oder verzweigtes C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₅-bis C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-bis C₁₀-Phenalkyl, worin die Cycloalkyl- und Phenylreste gegebenenfalls durch C₁-bis C₄-Alkyl substituiert sind, oder

- 40 wenn n = 2 ist

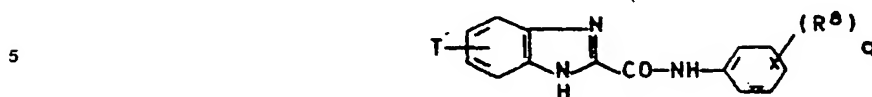
- X b) für Phenylen oder Naphthylen, wobei diese Reste gegebenenfalls durch C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiert sind, oder
c) für einen Rest der Formel



45 stehen, worin Y ein Rest der Formel $-(\text{CH}_2)_m-$, $-\text{CO}-$,
50 $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_p-\text{CO}-$, $-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_p-\text{COO}-$, $-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_p-\text{CO}-\text{NH}-$,
 $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{OCO}-$ oder $-\text{NH}-\text{CO}-$,
55 $-\text{CO}-\text{NH}-$

m = 1, 2 oder 3 und p = 0 oder eine der Zahlen 1 bis 8 sind.

2. Stabilisiertes Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses als Lichtschutzmittel mindestens eine Verbindung der Formel

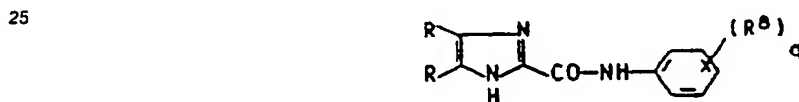


10 enthält, in der
T für Wasserstoff, C₁-bis C₄-Alkyl, C₁-bis C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Phenyl, C₇-bis C₉-Phenalkyl oder Chlor, R⁸ für C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, Phenoxy, C₇-bis C₉-Phenalkoxy, C₇-bis C₉-Phenalkyl, Trifluormethyl, N,N-Di-C₁-bis C₆-alkylamino, C₂-bis C₁₂-Alkanoylamino, C₂-bis C₁₂-Alkanoyloxy, Benzoyloxy, C₇-bis C₉-Phenalkanyloxy, C₁-bis C₁₂-Alkylcarbonyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy carbonyl, Benzoyl, Cyano, Methylendioxy oder Ethylendioxy und
15 q für 1 oder 2 stehen.

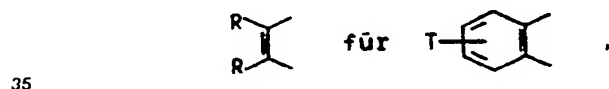
3. Stabilisiertes Polymer gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
T Wasserstoff, Methyl oder Chlor,
R⁸ C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, Methylendioxy, Ethylendioxy, Trifluormethyl oder C₂-bis C₁₂-Alkanoylamino und
20 q 1 oder 2 bedeuten.

4. Stabilisiertes Polymer gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polyurethan ist.

5. Imidazol-2-carbonsäureanilide der allgemeinen Formel



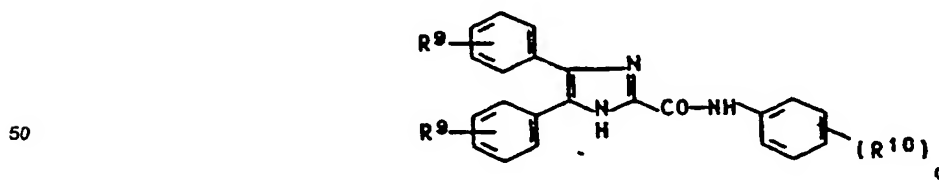
30 in der beide R unabhängig voneinander für  oder



40 R⁸ für C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, Phenoxy, C₇-bis C₉-Phenalkoxy, C₇-bis C₉-Phenalkyl, Trifluormethyl, N,N-Di-C₁-bis C₆-alkylamino, C₂-bis C₁₂-Alkanoylamino, C₁-bis C₁₂-Alkylcarbonyl, C₂-bis C₁₂-Alkanoyloxy, Benzoyloxy, C₇-bis C₉-Phenalkanyloxy, C₁-bis C₁₂-Alkoxy carbonyl, Benzoyl, Cyano, Methylendioxy oder Ethylendioxy.

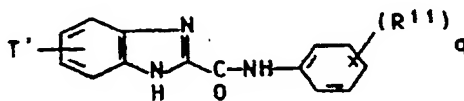
R⁹ für C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₄-Alkoxy, Chlor oder Wasserstoff, T für Wasserstoff, C₁-bis C₄-Alkyl, C₁-bis C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Phenyl, C₇-bis C₉-Phenalkyl oder Chlor und
q für 1 oder 2 stehen.

6. Imidazol-2-carbonsäureanilide gemäß Anspruch 5, gekennzeichnet durch die Formel



55 in der
R⁹ Methyl, Methoxy oder Wasserstoff,
R¹⁰ C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, Chlor und
q 1 oder 2 bedeuten.

7. Imidazol-2-carbonsäureanilide gemäß Anspruch 5, gekennzeichnet durch die Formel



in der

T' Wasserstoff, Methyl oder Chlor,

R¹¹ C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, Methylendioxy, Ethylendioxy, Trifluormethyl, N,N-Di-C₁-bis C₄-alkylamino, C₂-bis C₁₂-Acylamino, C₂-bis C₁₂-Alkanoyloxy, Benzoyloxy, C₇-bis C₉-Phenalkanoyloxy und q 1 oder 2 bedeuten.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 88103481.3
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, A X	US - A - 3 740 413 (MCCAULLY et al.) * Spalte 1, Formel I * --	1-3, 6 5, 7	C 08 K 5/34 C 07 D 233/90 C 07 D 235/20
D, A X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 101, Nr. 3, 16. Juli 1984, Columbus, Ohio, USA P.A.PETYUNIN et al. "Synthesis and properties of benzimidazole-2-carboxylic acid N-R-amides" Seite 594, Spalte 2, Zusammenfassung-Nr. 23 395a & SPSTL 920 Khp-D82 --	1-3, 6 5, 7	C 07 D 235/24 C 08 L 75/04
D, A	US - A - 4 011 236 (GRIER) * Anspruch 1 * ----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 08 K C 07 D 233/00 C 07 D 235/00 C 08 L 75/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 13-06-1988	Prüfer WEIGERSTORFER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503 03 82

THIS PAGE BLANK (USPTO)